

## MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

特

開

2002-182400(P2002-182400A)

(11)[KOKAI NUMBER]

Unexamined

Japanese

Patent

2002-182400(P2002-182400A)

(43)【公開日】

平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

June 26, Heisei 14 (2002. 6.26)

(54)【発明の名称】

平版印刷版の製版方法

(54)[TITLE OF THE INVENTION]

Platemaking method of lithographic printing plate

(51)【国際特許分類第7版】

G03F 7/32

B41C 1/055 501

B41N 1/14

(51)[IPC INT. CL. 7]

G03F 7/32

B41C 1/055 501

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/004 505

7/038

7/11 503

G03F 7/00 503

7/004 505

7/038

7/11 503

【FI】

G03F 7/32

B41C 1/055 501

B41N 1/14

【FI】

G03F 7/32

B41C 1/055 501

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/004 505

G03F 7/00 503

7/004 505

7/038  
7/11 5037/038  
7/11 503

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 3

[NUMBER OF CLAIMS] 3

【出願形態】 OL

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 14

[NUMBER OF PAGES] 14

(21)【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特 願  
2000-378507(P2000-378507)Japanese Patent Application  
2000-378507(P2000-378507)

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成12年12月13日 (2000. 12. 13)

December 13, Heisei 12 (2000. 12.13)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000005201

000005201

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

富士写真フイルム株式会社

Fuji Photo Film KK

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

小田 晃央

Oda, Teruo

## 【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番  
地 富士写真フイルム株式会社内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (72)【発明者】

## 【氏名】

高宮 周一

## (72)[INVENTOR]

## [NAME OR APPELLATION]

Takamiya, Shuichi

## 【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番  
地 富士写真フイルム株式会社内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (72)【発明者】

## 【氏名】

三宅 秀夫

## (72)[INVENTOR]

## [NAME OR APPELLATION]

Miyake, Hideo

## 【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番  
地 富士写真フイルム株式会社内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (72)【発明者】

## 【氏名】

光本 知由

## (72)[INVENTOR]

## [NAME OR APPELLATION]

Mitsumoto, Tomoyoshi

## 【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番  
地 富士写真フイルム株式会社内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (74)【代理人】

## (74)[AGENT]

## 【識別番号】

100079049

## [ID CODE]

100079049

## 【弁理士】

## [PATENT ATTORNEY]

## 【氏名又は名称】

## [NAME OR APPELLATION]

中島 淳 (外3名)

Nakajima, Aki (besides three persons)

## 【テーマコード(参考)】

## [THEME CODE (REFERENCE)]

2H025

2H025

2H084

2H084

2H096

2H096

2H114

2H114

## 【Fターム(参考)】

## [F TERM (REFERENCE)]

2H025 AA04 AB03 AC08 AD03  
BE00 BE07 BE10 BG00 CB28  
CC13 DA33 DA36 DA40 FA16  
FA17

2H025 AA04 AB03 AC08 AD03 BE00 BE07  
BE10 BG00 CB28 CC13 DA33 DA36 DA40  
FA16 FA17

2H084 AA13 AA40 BB02 BB04  
CC05

2H084 AA13 AA40 BB02 BB04 CC05

2H096 AA06 BA11 CA03 CA05  
EA04 EA23 GA08 GA10

2H096 AA06 BA11 CA03 CA05 EA04 EA23  
GA08 GA10

2H114 AA04 AA22 AA24 BA01  
BA10 DA52 DA59 EA01 EA02  
EA06 FA15 FA16

2H114 AA04 AA22 AA24 BA01 BA10 DA52  
DA59 EA01 EA02 EA06 FA15 FA16

## (57)【要約】

## (57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

## 【課題】

## [SUBJECT OF THE INVENTION]

画像形成時の現像ラチチュードに  
優れ、画像部の傷に起因す欠陥の  
発生が抑制され、良好な画像を形  
成し得るダイレクト製版用の赤外線  
レーザ用ポジ型平版印刷版の製版  
方法を提供する。

It is excellent in the image development  
latitude at the time of image formation,  
occurrence of the defect resulting from the  
damage of an image part is suppressed, the  
platemaking method of the positive mold  
lithographic printing plate for infrared lasers  
for direct platemaking which can form a

favorable image is provided.

**【解決手段】**

親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層とを順次積層してなるポジ型平版印刷版原版を、画像様に露光し、その後、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液で現像することを特徴とする。

**[PROBLEM TO BE SOLVED]**

The positive mold lithographic printing original plate which laminates in order the lower layer which contains water-insoluble and an alkali-soluble resin on a hydrophilic support body, and the thermosensitive layer in which water-insoluble, alkali-soluble resin, and an infrared-absorption dye are contained, and the solubility with respect to alkaline aqueous solution increases more heating is exposed image-like, then, it sets it as a characteristic to develop with the alkali developing solution containing as main components an organic compound and a base which has buffer action.

**【特許請求の範囲】****[CLAIMS]****【請求項1】****[CLAIM 1]**

親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層とを順次積層してなるポジ型平版印刷版原版を、画像様に露光し、その後、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液で現像する平版印刷版の製版方法。

The positive mold lithographic printing original plate which laminates in order the lower layer which contains water-insoluble and an alkali-soluble resin on a hydrophilic support body, and the thermosensitive layer in which water-insoluble, alkali-soluble resin, and an infrared-absorption dye are contained, and the solubility with respect to alkaline aqueous solution increases more heating is exposed image-like, then, the platemaking method of the organic compound which has buffer action, and the lithographic printing plate developed with the alkali developing solution containing as main components a base.

**【請求項2】**

前記感熱層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有する樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の製版方法。

**[CLAIM 2]**

The resin which has a phenolic hydroxyl group as water-insoluble contained in said thermosensitive layer and an alkali-soluble resin is contained. The platemaking method of the lithographic printing plate of Claim 1 which sets the above-mentioned as a characteristic.

**【請求項3】**

前記下層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてアクリル樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の製版方法。

**[CLAIM 3]**

An acrylic resin is contained as water-insoluble contained in said lower layer, and an alkali-soluble resin. The platemaking method of the lithographic printing plate of Claim 1 which sets the above-mentioned as a characteristic.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版の製版方法に関する。

**[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]**

This invention is related to the image-recording material which can be used as an offset-printing master, and is related to the platemaking method of the positive mold lithographic printing plate for infrared lasers for the so-called direct platemaking which can in particular carry out direct platemaking from the digital signal of computer etc.

**【0002】****[0002]****【従来の技術】**

近年におけるレーザーの発展は目ざ

**[PRIOR ART]**

High output and a small-sized thing can

ましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

obtain now easily the solid state laser and semiconductor laser which is remarkable as for development of the laser in recent years, and in particular has the light-emission area infrared from a near infrared. As an exposure light source at the time of engraving directly from the digital data of computer etc., these lasers are very useful.

**【0003】**

赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生するIR染料等とを必須成分とし、IR染料等が、未露光部(画像部)では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部(非画像部)では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。しかしながら、このような赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部(画像部)の現像液に対する耐溶解性と、露光部(非画像部)の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、取扱い時に表面に触れる等によっても、微細な傷が生じるなど、表面状態が変動しやすいが、このような微細な傷やわずかな表面変動が生じた場合にも、溶解性が向上してしまい、現像

**【0003】**

The positive mold lithographic printing plate material for infrared lasers has as an essential component the resin binder of an aqueous alkali solution solubility, IR dye which absorbs light and produces heat, as a dissolution prevention agent to which IR dye etc. makes the solubility of a resin binder substantially reduce by interaction with a resin binder in a non-exposed part (image part), in an action and an exposure part (nonimage area), an interaction with IR dye etc. and a resin binder becomes weaker with the generated heat, it dissolves in an alkali developing solution, and a lithographic printing plate is formed. However, it cannot be said that such a positive mold lithographic printing plate material for infrared lasers is still enough as the difference between various solubility-resistances with respect to the developing solution of the non-exposed part (image part) in a service condition, and the solubility of an exposure part (nonimage area), there existed a problem that the overimage development and the image development defect by a fluctuation of a service condition tend to occur. Moreover, a

時に未露光部(画像部)が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着肉性不良を引き起こすという問題があった。

surface can be touched at the time of handling, a fine damage arises, and it tends to fluctuate a surface state. However, also when such a fine damage and a slight surface fluctuation arise, solubility improves, and a non-exposed part (image part) dissolves at the time of image development, and it becomes scar-like at it, there existed a problem of causing deterioration of a printing-endurance and painting property defect.

**【0004】**

このような問題は、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料とUV露光により製版するポジ型平版印刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、未露光部(画像部)でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部(非画像部)では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。これに対し、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料におけるIR染料等は、未露光部(画像部)の溶解阻止剤として働くのみで、露光部(非画像部)の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料

**[0004]**

Such a problem originates in the essential difference of a platemaking mechanism with the positive mold lithographic printing plate material for infrared lasers, and the positive mold lithographic printing plate material engraved with UV exposure. That is, with the positive mold lithographic printing plate material engraved with UV exposure, it has the resin binder of an aqueous alkali solution solubility, and an onium salt and quinone diazide compounds as an essential component. However, in an exposure part (nonimage area), light degrades and this onium salt and quinone diazide compounds not only work as a dissolution prevention agent by interaction with a resin binder in a non-exposed part (image part), but they produce an acid, the two role of working as a dissolution promoter is played. With respect to this, it is only working as a dissolution prevention agent of a non-exposed part (image part), and IR dye in the positive mold lithographic printing plate material for infrared



において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、耐傷性に劣る、現像前の状態が不安定なものとなるといった問題を抱えている。

lasers etc. does not promote dissolution of an exposure part (nonimage area). Therefore, in the positive mold lithographic printing plate material for infrared lasers, in order to take out the soluble difference of a non-exposed part and an exposure part, it has the problem which must use the soluble high thing with respect to an alkali developing solution beforehand and which is inferior flaw resistant that the state before image development will become unstable, as a resin binder.

**[0005]**

これらの点を改善する手段として、特開平10-250255号公報には、重層構成の感熱層が提案されている。しかしながらそれらは、実質的に溶解性の変化を画像形成のキープロセスに用いているものではなく、上層をアブレーションさせることにより現像液の浸透性を変化させる機能を利用するものであり、アブレーションに起因する様々な弊害を生じる。更に、特開平10-223935号公報では、最上層及び下層にノボラック樹脂を用いた記録層が開示されているが、シリケート系現像液に対する浸透性、溶解性の変化を利用してあるものの、本発明者らが実施例の追試を行って検討したところ、シリケート系現像液では期待される性能を発揮できないことがわかった。

**[0005]**

The thermosensitive layer of a stratification structure is proposed by Unexamined Japanese Patent No. 10-250255 as a means to improve these points. However, they are not used for the key process of image formation of substantially soluble change, and utilize the function to change the permeability of a developing solution, by carrying out the ablation of the upper layer. Various bad effects resulting from an ablation are produced. Furthermore, in Unexamined Japanese Patent No. 10-223935, the recording layer which used the novolak resin for uppermost layer and a lower layer is disclosed. However, although the permeability with respect to a silicate type developing solution and soluble change were utilized, when the present inventors retested the Example and inquired, in the silicate type developing solution, it turned out that the capability anticipated cannot be exhibited.

**[0006]****[0006]**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因す欠陥の発生が抑制され、良好な画像を形成し得るダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版の製版方法を提供することにある。

**[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

The objective of the invention is excellent in the sensitivity and the image development latitude at the time of image formation, occurrence of the defect resulting from the damage of an image part is suppressed, it is providing the platemaking method of the positive mold lithographic printing plate for infrared lasers for direct platemaking which can form a favorable image.

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂を含有する下層と赤外線吸収染料を含有する感熱層とを設けた平版印刷版原版を用い、非シリケート現像液で現像することで、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

**[0007]****[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

This inventor accumulated earnestly research. As a result, it discovers that said objective can be achieved by developing with a non-silicate developing solution using the lithographic printing original plate which provided the lower layer containing an alkali-soluble resin, and the thermosensitive layer containing an infrared-absorption dye, and it came to perfect this invention.

**【0008】**

即ち、本発明の平版印刷版の製版方法は、親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層とを順次積層してなるポジ型平版印刷版原版を、画像様に露光し、その

**[0008]**

That is, the platemaking method of the lithographic printing plate of this invention exposes the positive mold lithographic printing original plate which laminates in order the lower layer which contains water-insoluble and an alkali-soluble resin on a hydrophilic support body, and the thermosensitive layer in which water-insoluble, alkali-soluble resin, and an infrared-absorption dye are contained,

後、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液で現像することを特徴とする。本発明の方法に適用される平版印刷版原版としては、感熱層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有する樹脂を含有すること、及び、下層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂としてアクリル樹脂を含有すること、が好ましい態様である

and the solubility with respect to alkaline aqueous solution increases more heating image-like, then, it sets it as a characteristic to develop with the alkali developing solution containing as main components an organic compound and a base which has buffer action. The resin which has a phenolic hydroxyl group as a lithographic printing original plate applied to the method of this invention as water-insoluble contained in a thermosensitive layer and an alkali-soluble resin is contained. And it is a preferable aspect to contain an acrylic resin as water-insoluble contained in a lower layer and an alkali-soluble resin.

**[0009]**

本発明のポジ型平版印刷版の製版方法により、記録感度、現像ラチチュード、傷に対する画像部の耐性が優れる理由は以下のものであると考えられる。現像時に、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液、即ち、実質的にシリケートを含まない現像液で現像することで、感熱層に作用する主剤として、一般的に知られている無機物質であるシリケートと異なる、後述する具体例に挙げられているような有機化合物の塩が用いられる。未露光部においては、上部に位置する感熱層を構成する成分と現像液中の有機化合物の塩が主に水素結合などの相互作用を形成することにより、現像液に対して溶解抑制の効果を発現し、高活性の現像液に対し

**[0009]**

By the platemaking method of the positive mold lithographic printing plate of this invention, the reason the resistance of a recording sensitivity, the image development latitude, and the image part with respect to a damage is excellent is considered to be as follows. The alkali developing solution containing as main components an organic compound and a base which has buffer action at the time of image development, that is, a salt of an organic compound which is mentioned as the example mentioned later which is different from the silicate which is the inorganic material generally known as a main ingredient which acts on a thermosensitive layer by developing with the developing solution which does not substantially contain a silicate is used. In a non-exposed part, when the salt of the organic compound in the

ての耐現像性が向上すると共に、表面に形成されたわずかな傷によるダメージをも該溶解抑制効果により防止することが可能となる。一方、露光部においては、上記の相互作用は発現せず、現像液に対して十分な溶解性を示し、上記のような溶解抑制効果は期待されない。通常の一層構造の感熱層の場合には、露光部の支持体に近い部分において、支持体への熱拡散により溶解抑制作用の解除が十分に行われず、溶解性が表面近傍に比較して低くなり、先の現像主剤の相互作用による溶解性抑制の影響を受けやすくなり、現像不良の原因ともなる。しかしながら、本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版では、上部に位置する感熱層及び下層において、それぞれの層の溶解性や現像主剤との相互作用の自由度が広がり、容易に制御することができる。このため、露光部の現像性は低下させず、未露光部における溶解抑制効果による現像ラチチュード、耐キズ性の向上効果を達成することができる。

component which comprises the thermosensitive layer which positions at upper part, and a developing solution mainly forms an interaction of a hydrogen bond etc., the effect of dissolution suppression is expressed with respect to a developing solution, while the developability-proof with respect to a highly active developing solution improves, it becomes possible to also prevent the damage by few damages formed at the surface by this dissolution inhibitory effect. On the other hand, in an exposure part, said interaction does not express but sufficient solubility is shown with respect to a developing solution, the above dissolution inhibitory effects are not anticipated. In the case of the usual thermosensitive layer of a single layer structure, in the part near the support body of an exposure part, releasing of the dissolution inhibitory effect is not fully performed by thermal diffusion to a support body, but solubility becomes low compared with surface vicinity, it becomes easy to receive the influence of the soluble suppression by interaction of the previous image development main ingredient. It also becomes the cause of the image development defect. However, in the thermosensitive layer and lower layer which position at upper part, the solubility of each layer and the degrees of freedom of an interaction with the image development main ingredient spread, and it can control by the lithographic printing original plate used for the platemaking method of this invention easily. For this reason, the developability of an

exposure part cannot be made to be able to reduce but can achieve the image development latitude by the dissolution inhibitory effect in a non-exposed part, and a scratch-resistant improvement effect.

**【0010】****【発明の実施の形態】**

以下本発明を詳細に説明する。本発明の平版印刷版原版は2層構造のポジ型感熱層を有し、上部に位置する感熱層には赤外線吸収染料を含有する。以下に、本発明の平版印刷版原版の感熱層について説明する。

**【0011】**

以下、本発明におけるポジ型感熱層は、積層構造を有し、表面（露光面）に近い位置に設けられている感熱層と、支持体に近い側に設けられているアルカリ可溶性樹脂を含有する下層とを有することを特徴とする。これらの層には、いずれも水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有し、且つ、上部に位置する感熱層には赤外線吸収染料を含有することを要する。以下、本発明の製版方法が適用される平版印刷版原版の各構成成分について説明する。

**[0010]****[EMBODIMENT OF THE INVENTION]**

This invention is demonstrated in detail below. The lithographic printing original plate of this invention has the positive mold thermosensitive layer of two layer structure, an infrared-absorption dye is contained in the thermosensitive layer which positions at upper part. Below, the thermosensitive layer of the lithographic printing original plate of this invention is demonstrated.

**[0011]**

Hereafter, the positive mold thermosensitive layer in this invention has laminated structure, it sets it as a characteristic to have the thermosensitive layer provided at the position near a surface (exposure surface), and a lower layer containing the alkali-soluble resin provided at the side near a support body. In these layers, all contain water-insoluble and an alkali-soluble resin, and the thermosensitive layer which positions at upper part requires containing an infrared-absorption dye. Hereafter, each structural component of a lithographic printing original plate with which the platemaking method of this invention is applied is demonstrated.

## 【0012】

【アルカリ可溶性高分子】本発明において、感熱層及び下層に使用される水不溶性且つアルカリ水溶性の高分子化合物（以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する）とは、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る高分子層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。本発明の下層、及び感熱層に使用されるアルカリ可溶性高分子は、従来公知のものであれば特に制限はないが、(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基、(3)活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

## 【0013】

(1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m- / p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール / クレゾール

## 【0012】

[Alkali-soluble polymer]

In this invention, with the polymer compound (alkali-soluble polymer is called suitably hereafter) of water-insolubility used by a thermosensitive layer and the lower layer and an alkaline-water solubility, the homopolymers which contain an acidic group in an intra-macromolecular principal chain and/or an intra-macromolecular side chain, these copolymers, or these mixtures are included. Therefore, the polymeric layer based on this invention has the characteristic which will be dissolved when an alkaline developing solution is contacted. Although there will be no limit in particular if the alkali-soluble polymer used by the lower layer and thermosensitive layer of this invention is a conventionally well-known thing, (1) Phenolic hydroxyl group, (2) Sulfonamide group, (3) It is preferable that it is the polymer compound which has a functional group in any one of an active imide group in a molecule. For example, although the following are illustrated, it is not limited to these.

## 【0013】

(1) As a polymer compound which has a phenolic hydroxyl group, novolak resins and pyrogallol acetone resins, such as a phenol formaldehyde resin, m- cresol formaldehyde resin, p- cresol formaldehyde resin, m- / p- mixing cresol formaldehyde resin, and a phenol / cresol (either m- p- or m- / p- mixing

(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

is good) mixing formaldehyde resins, are mentioned, for example. It is preferable to, use for a side chain the polymer compound which has a phenolic hydroxyl group in addition to this as a polymer compound which has a phenolic hydroxyl group. The polymer compound obtained by making homopolymerization or this monomer co-polymerize an another polymerizable monomer is mentioned in the polymerizable monomer which becomes a side chain from the low molecular weight compound as for which more than one each has a phenolic hydroxyl group and the unsaturated bond which can polymerize as a polymer compound which has a phenolic hydroxyl group.

#### [0014]

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニル

#### [0014]

As a polymerizable monomer which has a phenolic hydroxyl group, they are the acrylamide which has a phenolic hydroxyl group, methacryl amide, an acrylic ester, and a methacrylic ester, or hydroxy styrene etc. is mentioned. Specifically N-(2-hydroxy phenyl) acrylamide, N-(3-hydroxy phenyl) acrylamide, n-(4-hydroxy phenyl) acrylamide, N-(2-hydroxy phenyl) methacryl amide, n-(3-hydroxy phenyl) methacryl amide, N-(4-hydroxy phenyl) methacryl amide, o-hydroxy phenyl acrylate, m-hydroxy phenyl acrylate, p-hydroxy phenyl acrylate, o-hydroxy phenyl methacrylate, m-hydroxy phenyl methacrylate, p-hydroxy phenyl methacrylate, o-hydroxy styrene, m-hydroxy styrene, p-hydroxy styrene, 2-(2-hydroxy

ルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

#### [0015]

(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-

phenyl) ethyl acrylate, 2-(3-hydroxy phenyl) ethyl acrylate, 2-(4-hydroxy phenyl) ethyl acrylate, 2-(2-hydroxy phenyl) ethyl methacrylate, 2-(3-hydroxy phenyl) ethyl methacrylate, 2-(4-hydroxy phenyl) ethyl methacrylate, etc. can be used conveniently.

It is sufficient to use the resin which has this phenolic hydroxyl group in combination of two or more types. Furthermore, it is sufficient to use together the condensation polymer of the phenol and formaldehyde like t-butylphenol formaldehyde resins and octyl-phenol formaldehyde resins which have a C3-C8 alkyl group as substituents as described in US Patent 4,123,279.

#### [0015]

(2) As an alkali-soluble polymer compound which has a sulfonamide group, the polymer compound obtained by making homopolymerization or this monomer co-polymerize an another polymerizable monomer is mentioned in the polymerizable monomer which has a sulfonamide group. The polymerizable monomer which becomes sulfonamide group -NH-SO<sub>2</sub>- which at least one hydrogen atom bonded on the nitrogen



NH-SO<sub>2</sub> -と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

atom from the low molecular weight compound as for which more than one each has the unsaturated bond which can polymerize in one molecule as a polymerizable monomer which has a sulfonamide group is mentioned. Among these, the low molecular weight compound which has acryloyl group, an allyl group or a vinyloxy group, and substitution, a mono-substitution amino sulfonyl group or a substituted sulfonyl imino group is preferable.

#### 【0016】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

#### 【0016】

(3) That to which the alkali-soluble polymer compound which has an active imide group has an active imide group in a molecule is preferable, and the polymer compound obtained by making homopolymerization or this monomer co-polymerize an another polymerizable monomer is mentioned in one molecule as this polymer compound in the polymerizable monomer which consists of a low molecular weight compound as for which more than one each has the unsaturated bond which can polymerize with an active imide group.

#### 【0017】

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

#### 【0017】

Specifically as such a compound, N-(p-toluenesulfonyl) methacryl amide, N-(p-toluenesulfonyl) acrylamide, etc. can be used conveniently.

#### 【0018】

#### 【0018】

更に、本発明のアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

**[0019]**

本発明において、アルカリ可溶性高分子が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果

Furthermore, it is preferable to use the polymer compound obtained by making the polymer compound which polymerized two or more types of the polymerizable monomer which has said phenolic hydroxyl group, the polymerizable monomer which has a sulfonamide group, and the polymerizable monomers which have an active imide group as an alkali-soluble polymer compound of this invention, or these two or more types of polymerizable monomers co-polymerize another polymerizable monomer. When making the polymerizable monomer which has a phenolic hydroxyl group co-polymerize the polymerizable monomer which has the polymerizable monomer and/or active imide group which have a sulfonamide group, it is preferable to exist in the range of 50:50 to 5:95, and, as for the blending weight ratio of these components, it is especially preferable to exist in the range of 40:60 to 10:90.

**[0019]**

In this invention, when alkali-soluble polymer is the copolymer of the polymerizable monomer which has said phenolic hydroxyl group, the polymerizable monomer which has a sulfonamide group or the polymerizable monomer which has an active imide group, and an another polymerizable monomer, it is preferable to contain 10 mol% or more, and, as for the monomer which provides alkali solubility, what is contained 20 mol% or more is more preferable. When there are few co-polymerization components than 10 mol%, alkali solubility tends to become inadequate

が十分達成されないことがある。

and the improvement effect of the image development latitude may not be achieved sufficiently.

**【0020】**

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、下記(m1)～(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N

**[0020]**

Although the polymerizable monomer which has said phenolic hydroxyl group, the polymerizable monomer which has a sulfonamide group or the polymerizable monomer which has an active imide group, and the compound mentioned to following (m1)- (m12) as a monomer component to co-polymerize can be illustrated, it is not limited to these.

(m1) The acrylic esters which have aliphatic hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate, and methacrylic esters

(m2) Alkyl acrylates, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, butyl acrylate, acrylic acid amyl, acrylic acid hexyl, acrylic acid octyl, acrylic acid benzyl, acrylic acid -2- chloroethyl, and a glycidyl acrylate.

(m3) Alkyl methacrylate, such as methyl-methacrylate, an ethyl methacrylate, methacrylic acid propyl, methacrylic acid butyl, a methacrylic acid amyl, methacrylic acid hexyl, a methacrylic acid cyclohexyl, a methacrylic acid benzyl, a methacrylic acid -2- chloroethyl, and a glycidylmethacrylate.

(m4) Acrylamide or methacryl amide, such as acrylamide, methacryl amide, N- methylol

ーエチルアクリルアミド、N-ヘキシ  
ルメタクリルアミド、N-シクロヘキシ  
ルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチ  
ルアクリルアミド、N-フェニルアクリ  
ルアミド、N-ニトロフェニルアクリ  
ルアミド、N-エチル-N-フェニルア  
クリルアミド等のアクリルアミド若しく  
はメタクリルアミド。

**[0021]**

(m5) エチルビニルエーテル、2-ク  
ロロエチルビニルエーテル、ヒドロキ  
シエチルビニルエーテル、プロピル  
ビニルエーテル、ブチルビニルエー  
テル、オクチルビニルエーテル、フ  
ェニルビニルエーテル等のビニルエ  
ーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロ  
ロアセテート、ビニルブチレート、安  
息香酸ビニル等のビニルエステル  
類。

(m7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレ  
ン、メチルスチレン、クロロメチルス  
チレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビ  
ニルケトン、プロピルビニルケトン、  
フェニルビニルケトン等のビニルケト  
ン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブ  
チレン、ブタジエン、イソプレン等の  
オレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリ  
ロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイル  
アクリルアミド、N-アセチルメタクリ

acrylamide, N- ethyl acrylamide, N- hexyl  
methacryl amide, N- cyclohexyl acrylamide,  
N- hydroxyethyl acrylamide, N- phenyl  
acrylamide, N- nitrophenyl acrylamide, and N-  
ethyl- N- phenyl acrylamide.

**[0021]**

(m5) Vinyl ether, such as ethyl vinyl ether,  
2-chloroethyl vinyl ether, hydroxyethyl vinyl  
ether, propyl vinyl ether, butyl vinyl ether, octyl  
vinyl ether, and phenyl vinyl ether

(m6) Vinyl esters, such as a vinyl acetate, a  
vinyl chloroacetate, vinyl butylate, and a vinyl  
benzoate

(m7) Styrene, such as styrene, a ( $\alpha$ )-  
methylstyrene, methylstyrene, and  
chloromethyl styrene

(m8) Vinyl ketones, such as methyl vinyl  
ketone, an ethyl vinyl ketone, the propyl vinyl  
ketone, and a phenyl vinyl ketone

(m9) Olefins, such as ethylene, propylene,  
isobutylene, butadiene, and isoprene

(m10) N- vinyl pyrrolidone, acrylonitrile,  
methacrylonitrile, etc.

(m11) Unsaturated imides, such as  
maleimide, N- acryloyl acrylamide, N- acetyl  
methacryl amide, N- propionyl methacryl

ルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

amide, and N- (p- chloro benzoyl) methacryl amide.

(m12) Unsaturated carboxylic acids, such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid anhydride, and an itaconic acid.

#### [0022]

アルカリ水可溶性高分子化合物としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又は m-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

#### [0022]

It is the point which is excellent in the image formation in exposure by an infrared laser etc. as an alkaline-water soluble polymer compound, and it is preferable to have a phenolic hydroxyl group, for example, novolak resins and pyrogallol acetone resins, such as a phenol formaldehyde resin, m-cresol formaldehyde resin, p- cresol formaldehyde resin, m- / p- mixing cresol formaldehyde resin, and a phenol / cresol (either m- p- or m- / p- mixing is good) mixing formaldehyde resins, are mentioned preferably.

#### [0023]

また、フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

#### [0023]

Moreover, as an alkaline-water soluble polymer compound which has a phenolic hydroxyl group, the condensation polymer of the phenol and formaldehyde which have a C3-C8 alkyl group like t- butylphenol formaldehyde resins and octyl-phenol formaldehyde resins as substituents as described in US Patent 4,123,279 further is mentioned.

#### [0024]

#### [0024]

アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

As the method of a co-polymerization of an alkaline-water soluble polymer compound, the graft-copolymerizing method learned conventionally, the block-copolymerizing method, and a random can use polymerization method etc.

**【0025】**

本発明においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000～300,000で、数平均分子量が800～250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1～10のものである。また、本発明においてアルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000のものが好ましい。

**【0025】**

In the case of the homopolymer of the polymerizable monomer in which alkali-soluble polymer has said phenolic hydroxyl group, the polymerizable monomer which has a sulfonamide group, or the polymerizable monomer which has an active imide group, or a copolymer, a weight average molecular weight is 2,000 or more in this invention, the thing of 500 or more is preferable for a number average molecular weight. More preferably, it is a weight average molecular weight 5,000-300,000, and a number average molecular weight is 800-250,000. Dispersion degree (weight average molecular weight/number average molecular weight) is 1.1-10. Moreover, when alkali-soluble polymer is resins, such as a phenol formaldehyde resin and a cresol aldehyde resin, in this invention, a weight average molecular weight is 500-20,000. The thing of number average molecular weight 200-10,000 is preferable.

**【0026】**

下層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、アクリル樹脂が、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液に対し

**【0026】**

Since an acrylic resin can maintain lower layer solubility favorable as alkali-soluble polymer used in a lower layer with respect to the alkali developing solution containing as

て下層の溶解性を良好に保持し得るため、現像時の画像形成の観点から好ましい。さらに、このアクリル樹脂としてスルホアミド基を有するものが特に好ましい。また、感熱層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、未露光部では強い水素結合性を生起し、露光部においては、一部の水素結合が容易に解除される点、及び、本発明に用いる非シリケート現像液に対して、未露光部、露光部の現像製の差が大きい点から、画像形成性が向上するため、フェノール性水酸基を有する樹脂が望ましい。更に好ましくはノボラック樹脂である。

**[0027]**

これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、前記感熱層全固形分中、30～99重量%、好ましくは40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子の添加量が30重量%未満であると感熱層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

main components the organic compound which has buffer action, and a base, it is preferable from a viewpoint of the image formation at the time of image development. Furthermore, what has a sulfonamide group as this acrylic resin is especially preferable. Moreover, as alkali-soluble polymer used in a thermosensitive layer, strong hydrogen bond property is occurred in a non-exposed part, in an exposure part, in order that an image formation may improve from a point with the large difference made from image development of a non-exposed part and an exposure part with respect to the point of which the hydrogen bond of one part is released easily, and the non-silicate developing solution used for this invention, the resin which has a phenolic hydroxyl group is desirable. More preferably, it is a novolak resin.

**[0027]**

It is sufficient to each use these alkali-soluble polymer compounds one type or in combination of two or more types, inside of said thermosensitive layer total solid, 30 to 99 weight%, preferably it is 40 to 95 weight%, most preferably, it is used with 50 to 90weight% of an additional amount. Durability of a thermosensitive layer deteriorates that the additional amount of alkali-soluble polymer is less than 30 weight%, moreover, when it exceeds 99 weight%, it is not preferable at a sensitivity and durability both surfaces.

**【0028】**

〔赤外線吸収染料〕本発明において、感熱層に用いられる赤外線吸収染料は、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料として知られる種々の染料を用いることができる。

**【0029】**

本発明に係る赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

**【0030】**

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載さ

**【0028】**

[Infrared-absorption dye]

In this invention, if it is the dye which the infrared-absorption dye used for a thermosensitive layer absorbs an infrared-light, and produces heat, there will be no limit in particular, and the various dye known as an infrared-absorption dye can be used.

**【0029】**

The well-known thing currently described in a commercially available dye and commercially available reference (for example, "dye manual" Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan edit, Showa 45 annual publication) as an infrared-absorption dye based on this invention can be utilized. Specifically, dyes, such as azo dye, metallic-complex azo dye, pyrazolone azo dye, an anthraquinone dye, phthalocyanine dye, carbonium dye, quinone imine dye, methine dye, and cyanine dye, are mentioned. In this invention, what absorbs an infrared-light or near-infrared light among these dyes are especially preferable at a point suitable for utilization with the laser which light-emits an infrared-light or near-infrared light.

**【0030】**

The cyanine dye which absorbs such an infrared-light or near-infrared light and which is described, for example in Unexamined Japanese Patent 58 -125246, 59-84356, 59-202829, 60 -78787 etc. as a dyestuff, the



れているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### 【0031】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight

methine dye currently described in 58-173696, 58-181690, 58-194595 etc. of Unexamined Japanese Patents, the naphthoquinone dye currently described in 58-112793, 58-224793, 59-48187, 59-73996, 60-52940, 60-63744 etc. of Unexamined Japanese Patents, the cyanine dye of the squarylium pigment currently described in Unexamined Japanese Patent No. 58-112792 etc. and GB Patent 434,875 etc. can be mentioned.

#### 【0031】

Moreover, the near-infrared absorption sensitizer of US Patent 5,156,938 is also preferably used as a dye, moreover, the aryl benzo (thio) pyrylium salt with which US Patent 3,881,924 was substituted, the tri methine thiapyrylium salt of the Unexamined Japanese Patent No. 57-142645 (US Patent 4,327,169) description, the pyrylium type-compound currently described in Unexamined Japanese Patent 58-181051, 58-220143, 59-41363, 59-84248, 59-84249, 59-146063, 59-146061, the pyrylium compound currently disclosed by the pentamethine thio pyrylium salt etc. and Japanese Patent Publication No. 5-13514, 5-19702 of the cyanine dye of Unexamined Japanese Patent No. 59-216146 and US Patent 4,283,475. As a commercial item, EpolightIII-178 by an Epolin company, Epolight III-130, and Epolight III-125 grade are used especially preferable. Moreover, the

III-125等が、特に好ましく用いられる。また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

**[0032]**

これらの赤外線吸収染料は、感熱層のみならず、下層にも添加することができる。下層に赤外線吸収染料を添加することで下層も感熱層として機能させることができる。下層に赤外線吸収染料を添加する場合には、上部の感熱層におけるのと互いに同じ物を用いてもよく、また異なる物を用いてもよい。また、これらの赤外線吸収染料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、感熱層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料と前記アルカリ可溶性樹脂とは同一の層に含まれるのが好ましいが、別の層でも構わない。添加量としては、印刷版材料全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.5～10重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を超えると感熱層の均一性が失われ、感熱層の耐久性が悪くなる。

near-infrared absorption dye currently described as Formula (I), (II) into US Patent 4,756,993 as another example especially preferable as a dye can be mentioned.

**[0032]**

These infrared-absorption dyes can be added not only to a thermosensitive layer but to a lower layer. A lower layer can also be functioned as a thermosensitive layer by adding an infrared-absorption dye to a lower layer. When adding an infrared-absorption dye to a lower layer, it is sufficient to use the mutually same thing as that in a upside thermosensitive layer, moreover, it is sufficient to use a different thing. Moreover, these infrared-absorption dyes may be added to the same layer as an another component, may provide another layer and may add it there. When setting it as another layer, it is desirable to add to the layer adjacent to a thermosensitive layer. Moreover, it is preferable to contain in a layer with same dye and said alkali-soluble resin. However, another layer is sufficient. As an additional amount, it is 0.01 to 50 weight% with respect to a printing plate material total solid, preferably it is 0.1 to 10 weight%, most preferably, it can add into a printing plate material by 0.5 to 10weight% of a ratio. A sensitivity becomes it low that the additional amount of a dye is less than 0.01 weight%, moreover, when it exceeds 50 weight%, the uniformity of a thermosensitive layer will be

lost, durability of a thermosensitive layer worsens.

**[0033]**

[その他の成分]前記ポジ型感熱層又は下層を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。添加剤は下層のみに含有させてもよいし、感熱層のみに含有させてもよい。更に、両方の層に含有させてもよい。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。例えばオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

**[0034]**

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci.

**[0033]**

[Other component]

Unless the effect of this invention other than said essential component is impaired in forming said positive mold thermosensitive layer or a lower layer, furthermore, various additive can be added as required. Only a lower layer may be made to contain an additive and only a thermosensitive layer may be made to contain it. Furthermore, it is sufficient to make both of layers contain. Below, the example of an additive is given and demonstrated. For example, they are pyrolysis property, such as an onium salt, o-quinone diazide compound, an aromatic sulfone compound, and an aromatic sulfonic-acid ester compound. It is preferable to use together the substance to which the solubility of an alkaline-water soluble polymer compound is made to substantially reduce in the state which is not decomposed at the point which aims at the improvement of the dissolution prevention property to the developing solution of an image part. As an onium salt, a diazonium salt, ammonium salt, a phosphonium salt, an iodonium salt, a sulfonium salt, a selenonium salt, an arsonium salt, etc. can be mentioned.

**[0034]**

As an onium salt used in this invention, they are S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974) and T. S. Bal et al, Polymer, 21,

Eng., 18, 387(1974) 、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980) 、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org.Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789 (1984) 、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5) , 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979) 、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同423(1980) as a suitable thing, for example, the diazonium salt of Unexamined Japanese Patent No. 5-158230, US Patent 4,069,055 and 4,069,056, ammonium salt of Unexamined Japanese Patent No. 3-140140, d. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984), c. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), the phosphonium salt as described in US Patent 4,069,055 and 4,069,056, J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988), EP Patent 104,143, US Patent 339,049 and 410,201, the iodonium salt of Unexamined Japanese Patent 2 -150848,2-296514, J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al, J. Org.Chem., 43, 3055 (1978), w. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789 (1984), J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985), J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979), EP Patent 370,693, 233,567, 297,443, and 297,442, US Patent 4,933,377, 3,902,114, 410,201, 339,049, 4,760,013, 4,734,444, and 2,833,827, the sulfonium salt as described in the Germany patent 2,904,626, 3,604,580, and 3,604,581, J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977), the selenonium salt as described in J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047 (1979), the arsonium salt as described in C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) etc. is mentioned. Also in an onium salt, a

4,734,444 号、同 2,833,827 号、独国特許第 2,904,626 号、同 3,604,580 号、同 3,604,581 号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等があげられる。オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

#### [0035]

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。こ

#### [0035]

As the counter-ion of an onium salt, tetrafluoroboric acid, hexafluorophosphoric acid, triisopropyl naphthalene sulfonic acid, 5-nitro- *o*-toluene sulfonic acid, 5-sulfosalicylic acid, 2,5- dimethyl benzene sulfonic acid, 2,4,6-trimethyl benzene sulfonic acid, 2-nitro benzene sulfonic acid, 3-chloro benzene sulfonic acid, 3-bromo benzene sulfonic acid, 2-fluoro capryl naphthalene sulfonic acid, dodecylbenzene sulfonic acid, 1-naphthol- 5-sulfonic acid, 2-methoxy-4-hydroxy- 5-benzoyl- benzene sulfonic acid, paratoluene sulfonic acid, etc. can be mentioned. In particular among these, the alkyl aromatic sulfonic acid like a hexafluorophosphoric acid, triisopropyl

れらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

**[0036]**

好適なキノンジアジド類としてはo-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭 43-28403 号公報に記載されているようなベンゾキノ(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステ

naphthalene sulfonic acid, or 2,5- dimethyl benzene sulfonic acid is suitable.

**[0036]**

O- quinone diazide compound can be mentioned as suitable quinone diazides. O-quinone diazide compound used for this invention is a compound which has at least one o- quinone diazide group, and increases alkali solubility by thermal decomposition. The compound of various structure can be used. In other words, o- quinone diazide is losing the dissolution suppressibility of a binder by thermal decomposition, the o-quinone diazide itself helps the solubility of a sensitive-material type according to the effect of both of changing to an alkali-soluble substance. As an o- quinone diazide compound used for this invention, the compound as described in Page 339-352 written by J. Cosir "Light sensitive systems" (John Wiley & Sons, Inc.) can be used, for example. However, sulfonate or sulfonic-acid amide of an in particular various aromatic polyhydroxy compound or an aromatic amino compound, and o- quinone diazide made to react is suitable. Moreover, ester of benzoquinone (1,2)-diazide sulfonic-acid chloride or a naphthoquinone- (1,2)-diazide-5-sulfonic-acid chloride which is described in Japanese Patent Publication No. 43-28403, and a pyrogallol- acetone resin, ester of the benzo quinone- (1,2)-diazide sulfonic-acid

ル、米国特許第 3,046,120 号及び同第 3,188,210 号に記載されているベンゾキノーン (1, 2) -ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノーン (1, 2) -ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

chloride or naphthoquinone- (1,2)-diazide-5-sulfonic-acid chloride currently described in US Patent 3,046,120 and 3,188,210, and phenol- formaldehyde resins is also used suitably.

### 【0037】

さらにナフトキノーン (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン (1, 2) -ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な o-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭 47-5303 号、特開昭 48-63802 号、特開昭 48-63803 号、特開昭 48-96575 号、特開昭 49-38701 号、特開昭 48-13354 号、特公昭 41-11222 号、特公昭 45-9610 号、特公昭 49-17481 号、米国特許第 2,797,213 号、同第 3,454,400 号、同第 3,544,323 号、同第 3,573,917 号、同第 3,674,495 号、同第 3,785,825 号、英国特許第 1,227,602 号、同第 1,251,345 号、同第 1,267,005 号、同第 1,329,888 号、同第 1,330,932 号、ドイツ特許第 854,890 号などの

### 【0037】

Ester with a naphthoquinone- (1,2)-diazide-4-sulfonic-acid chloride, phenol formaldehyde resin, or cresol- formaldehyde resins and ester of naphthoquinone- (1,2)-diazide-4-sulfonic-acid chloride and pyrogallol-acetone resin are further used suitably similarly. As other useful o- quinone diazide compounds, it is reported to much patents and known. For example, Unexamined Japanese Patent No. 47-5303, 48-63802, Unexamined Japanese Patent No. 48-63803, Unexamined Japanese Patent No. 48-96575, Unexamined Japanese Patent No. 49-38701, Unexamined Japanese Patent No. 48-13354, Japanese Patent Publication No. 41 -11222, 45-9610, 49-17481, US Patent 2,797,213, 3,454,400, 3,544,323, 3,573,917, 3,674,495, and 3,785,825, GB Patent 1,227,602, 1,251,345, 1,267,005, 1,329,888, and 1,330,932, Germany patent 854,890. What is described into each specification, such as these, can be mentioned.

各明細書中に記載されているものを  
あげることができる。

**【0038】**

o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは層を形成する全固形分に対し、1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で利用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

**[0038]**

The additional amount of o- quinone diazide compound is 1 to 50 weight% with respect to the total solid which preferably forms a layer, more preferably, it is 5 to 30 weight%, most preferably, it is 10 to 30weight% of a range. These compounds are single and can be used. However, it is sufficient to use as a mixture of several types.

**【0039】**

o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%である。本発明の添加剤とアルカリ可溶性高分子とは、同一層へ含有させることが好ましい。

**[0039]**

The additional amount of additives other than o- quinone diazide compound becomes like this. Preferably it is 1 to 50 weight%, more preferably, it is 5 to 30 weight%, most preferably, it is 10 to 30 weight%. It is preferable to contain the additive and alkali-soluble polymer of this invention to the same layer.

**【0040】**

また、画像のディスクリミネーションの強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318明細書に記載されているような、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上部に位置する感熱層に含有させることである。

**[0040]**

Moreover, it is the objective which strengthens the resistance force with respect to strengthening of the discrimination of an image, or the crack of a surface, as described in Unexamined Japanese Patent No. 2000-187318, the polymer which uses as a polymerization component the (meth)acrylate monomer which carries out the 2 or 3 individual of the C3-C20 perfluoro-alkyl group into a molecule is used together. This is preferable. Whichever of a lower layer and a thermosensitive layer may make such a



添加量としては、感熱層材料中に占める割合が0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは0.5～5重量%である。

**【0041】**

本発明における印刷版材料中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、US6117913号公報に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルなどを挙げることが出来る。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上部に位置する感熱層に含有させることである。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.1～10重量%。より好ましくは0.5～5重量%である。

**【0042】**

また、本発明における下層或いは感熱層中には、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含んでもよい。酸性基としてはスルホン酸、カルボン酸、リン酸基を挙げることが出来る。中でもスルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、p-トルエンスルホン酸、ナフタ

compound contain. However, it is more effective to make the thermosensitive layer which positions at upper part contain. As an additional amount, 0.1 to 10 weight% of ratios for which it accounts in thermosensitive layer material is preferable, more preferably, it is 0.5 to 5 weight%.

**【0041】**

Into the printing plate material in this invention, the compound to which the static friction coefficient of a surface is made to reduce can also be added in order to provide the resistance with respect to a crack. Specifically, ester of long-chain alkyl carboxylic acid which is used for the US6117913 gazette etc. can be mentioned. Whichever of a lower layer and a thermosensitive layer may make such a compound contain. However, it is more effective to make the thermosensitive layer which positions at upper part contain. One preferable as an additional amount is 0.1 to 10 weight% of ratios for which it accounts in the material which forms a layer. More preferably, it is 0.5 to 5 weight%.

**【0042】**

Moreover, it is good although the compound which has the acidic group of a low molecular weight as required is contained into the lower layer in this invention, or a thermosensitive layer. As an acidic group, a sulfonic acid, carboxylic acid, and a phosphoric acid group can be mentioned. The compound which has a sulfonic acid group among them is

レンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や脂肪族スルホン酸類を挙げることが出来る。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.05～5重量%。より好ましくは0.1～3重量%である。5%より多いと各層の現像液に対する溶解性が増加してしまい、好ましくない。

**【0043】**

また、本発明においては、下層或いは感熱層の溶解性を調節する目的で種々の溶解抑制剤を含んでもよい。溶解抑制剤としては、特開平11-119418公報に示されるようなジスルホン化合物又はスルホン化合物が好適に用いられ、具体例として、4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホンを用いることが好ましい。このような化合物は、下層、感熱層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、それぞれ層を構成する材料中に占める割合が0.05～20重量%。より好ましくは0.5～10重量%である。

**【0044】**

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもでき

preferable. Specifically, aromatic sulfonic acids and aliphatic sulfonic acids, such as p-toluene sulfonic acid and naphthalene sulfonic acid, can be mentioned. Whichever of a lower layer and a thermosensitive layer may make such a compound contain. One preferable as an additional amount is 0.05 to 5 weight% of ratios for which it accounts in the material which forms a layer. More preferably, it is 0.1 to 3 weight%. When more than 5 %, the solubility with respect to the developing solution of each layer increases, and it is not preferable.

**【0043】**

Moreover, in this invention, although the various dissolution inhibitor is contained in order to control the solubility of a lower layer or a thermosensitive layer, it is good. As a dissolution inhibitor, a disulfone compound or a sulfone compound as is shown by Unexamined Japanese Patent No. 11-119418 is preferably used, as an example, it is preferable to use a 4, 4'-bis hydroxy phenyl sulfone. Whichever of a lower layer and a thermosensitive layer may make such a compound contain. One preferable as an additional amount is 0.05 to 20 weight% of ratios for which it accounts in the material which each comprises a layer. More preferably, it is 0.5 to 10 weight%.

**【0044】**

Moreover, furthermore, cyclic anhydrides, phenols, and organic acids can also be used together in order to improve a sensitivity. The

る。環状酸無水物としては米国特許第 4,115,128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭 60-88942 号、特開平 2-96755 号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン

phthalic anhydride currently described in US Patent 4,115,128 as cyclic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, 3, 6- end oxy- (DELTA) 4-tetrahydro phthalic anhydride, tetrachlor phthalic anhydride, maleic acid anhydride, chloro maleic acid anhydride, (alpha)- phenyl maleic acid anhydride, succinic anhydride, pyromellitic dianhydride, etc. can be used. As phenols, bisphenol A, p- nitrophenol, p-ethoxy phenol, 2,4,4'-trihydroxy benzo phenone, 2,3,4-trihydroxy benzo phenone, 4-hydroxy benzophenone, 4,4',4''- trihydroxy triphenylmethane, 4,4',3'',4''- tetra hydroxy -3,5,3',5'-tetramethyl triphenylmethane, etc. are mentioned. Furthermore, as organic acids, there exist the sulfonic acids currently described in Unexamined Japanese Patent No. 60-88942, Unexamined Japanese Patent No. 2-96755, etc., sulfinic acid, alkyl sulfuric acids, phosphonic acid, phosphoric acid esters, and carboxylic acid. Specifically, p-toluene sulfonic acid, dodecylbenzene sulfonic acid, p- toluene sulfinic acid, an ethyl sulfuric acid, phenylphosphonic acid, the phenylphosphine acid, phosphoric acid phenyl, a phosphoric acid diphenyl, a benzoic acid, an isophthalic acid, adipic acid, p- toluic acid, 3, 4- dimethoxy benzoic acid, phthalic acid, terephthalic acid, 4-cyclo hexene- 1,2-dicarboxylic acid, an erucic acid, lauric acid, n-undecanoic acid, an ascorbic acid, etc. are mentioned. As for the ratio for which it accounts in the material which comprises the layer of said cyclic anhydride, a phenols, and organic acids, 0.05 to 20 weight% is

酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の層を構成する材料中に占める割合は、0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～15重量%、特に好ましくは0.1～10重量%である。

#### [0045]

また、本発明に係る下層或いは感熱層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型

preferable, more preferably, it is 0.1 to 15 weight%, most preferably, it is 0.1 to 10 weight%.

#### [0045]

Moreover, in order to extend stability of the processing with respect to the image development conditions in the lower layer based on this invention, or a thermosensitive layer coating liquid, a non-ionic surfactant which is described in Unexamined Japanese Patent No. 62-251740 or Unexamined Japanese Patent No. 3-208514, an amphoteric surfactant which is described in Unexamined Japanese Patent No. 59-121044 and Unexamined Japanese Patent No. 4-13149, a siloxane type-compound which is described in the EP950517 gazette, a fluorine-containing monomer copolymer which is described in Unexamined Japanese Patent No. 11-288093 can be added. As an example of a non-ionic surfactant, sorbitan tri stearate, sorbitan mono palmitate, sorbitan triolate, stearic-acid monoglyceride, polyoxyethylene nonylphenyl ether, etc. are mentioned. As an example of a double-sided activator, an alkyl-di (amino ethyl) glycine, alkyl polyamino ethyl glycine hydrochloride, 2-alkyl- N- carboxy ethyl- N- hydroxyethyl imidazolinium betaine, N- tetra decyl- N,N- betaine-type (for example, a brand name

(例えば、商品名「アモーゲンK」: 第一工業(株)製)等が挙げられる。シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tego社製、Tego Glide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコンを挙げることが出来る。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の塗布液材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

"Amogen K": product made from a DAIICHI INDUSTRIAL Co., Ltd.), etc. are mentioned. As a siloxane type-compound, the block copolymer of a di-methyl siloxane and a polyalkylene oxide is preferable, and can mention the polyalkylene-oxide modified silicone of Product made by a Chisso corporation, DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534, the product made by German Tego, and Tego Glide100 etc. as an example. As for the ratio for which it accounts in the coating-liquid material of said non-ionic surfactant and an amphoteric surfactant, 0.05 to 15 weight% is preferable, more preferably, it is 0.1 to 5 weight%.

**[0046]**

本発明における下層或いは感熱層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料

**[0046]**

Into the lower layer in this invention, or a thermosensitive layer, it can print out for obtaining a visual image immediately after the heating by exposure, and the dye and pigment as an agent and an image coloring agent can be added. The combination of the organic dye which prints out and can form as an agent the compound (photooxidation release agent) which therefore releases an acid heating and salt by exposure can be mentioned as a representative. Specifically, the combination of Unexamined Japanese Patent No. 50-36209, the o-naphthoquinone diazide-4-sulfonic-acid halogenide currently described in each gazette of 53-8128, and a salt formation organic dye and the combination of the trihalomethyl compound currently described in each gazette of Unexamined Japanese Patent No. 53-36223,

料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

#### 【0047】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー #101、オイルイエロー #103、オイルピンク #312、オイルグリーンB、オイルブルーBOS、オイルブルー #603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505 (以上オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット (CI42555)、メチルバイオレット (CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB (CI145170B)、マラカイトグリーン (CI42000)、メチレンブルー (CI52015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与する

54 -74728, 60-3626, 61-143748, 61 -151644, 63-58440 and a salt formation organic dye can be mentioned. As this trihalomethyl compound, there exist oxazole type-compound and triazine type-compound. Both are excellent in aging stability, and clear printout is given.

#### 【0047】

As a coloring agent of an image, an another dye can be used in addition to the above-mentioned salt formation organic dye. Oil-soluble dye and a basic dye can be mentioned as a suitable dye including a salt formation organic dye. Specifically oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, oil green BG, oil blue BOS, oil-blue #603, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (above Orient chemical industry K.K.-made), victoria pure blue, Crystal Violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), ethyl violet, Rhodamine B (CI145170B), Malachite Green (CI42000), methylene blue (CI52015), etc. can be mentioned. Moreover, the dye currently described in Unexamined Japanese Patent No. 62-293247 is especially preferable. These dyes are 0.01 to 10 weight% with respect to a printing plate material total solid, preferably it can add into a printing plate material by 0.1 to 3weight% of a ratio. Furthermore, a plasticizer is added in order to provide the flexibility of a coating film etc. if needed into the printing plate material of this invention. For example, an oligomer, a polymer, etc. of butyl phthalyl, polyethylene glycol, tributyl citrate, diethyl phthalate,

ために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

dibutyl phthalate, phthalic-acid dihexyl, dioctyl phthalate, phosphoric acid tri cresyl, tributyl phosphate, phosphoric acid trioctyl, tetrahydrofurfuryl oleate, acrylic acid, or methacrylic acid are used.

#### 【0048】

本発明の方法が適用される平版印刷版原版の感熱層、下層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。また、塗布に用いる溶剤としては、感熱層に用いるアルカリ可溶性高分子と下層に用いるアルカリ可溶

#### 【0048】

The thermosensitive layer of the lithographic printing original plate to which the method of this invention is applied, and a lower layer dissolve each said component in a solvent normally, it can form by applying on a suitable support body. As a solvent used here, they are ethylene dichloride, cyclohexanone, methyl ethyl ketone, methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy- 2-propanol, 2-methoxyethyl acetate, 1-methoxy- 2-propyl acetate, dimethoxyethane, methyl lactate, ethyl lactate, N,N- dimethylacetamide, N,N- dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, sulfolane, (gamma)- butyrolactone, toluene, although these etc. can be mentioned, it is not limited to this. These solvent are used individually or in mixture. Moreover, it is preferable to choose a soluble different thing as a solvent used for an application with respect to the alkali-soluble polymer used for a thermosensitive layer and the alkali-soluble polymer used for a lower layer. When it is

性高分子に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましい。つまり、下層を塗布した後、それに隣接して上層である感熱層を塗布する際、最上層の塗布溶剤として下層のアルカリ可溶性高分子を溶解させる溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず均一な単一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶して均一層の如き挙動を示す場合、2層を有することによる本発明の効果が損なわれる虞があり、好ましくない。このため、上部の感熱層を塗布するのに用いる溶剤は、下層に含まれるアルカリ可溶性高分子に対する貧溶剤であることが望ましい。各層を塗布する場合の溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感熱層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、感熱層は $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ であり、下層は $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。感熱層が $0.05 \text{ g/m}^2$ 未満である場合には、画像形成性が低下し、 $1.0 \text{ g/m}^2$ を超えると感度が低下する可能で入がでてくる。また、下層の塗布量は上記の範囲を外れると少なすぎる場合も、多すぎる場合にも画像形成性が低下する傾向がある。また、前記の2層の合計で $0.5 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、塗布量が $0.5 \text{ g/m}^2$ 未

adjoined, the thermosensitive layer which is the upper layer is applied in other words, after applying a lower layer and the solvent which is made to dissolve lower layer alkali-soluble polymer as an application solvent of uppermost layer and in which it deals is used, it becomes impossible to disregard mixing by a layer-boundary surface. When extreme, it may not be stratified but may become a uniform monolayer. Thus, mixing arises in the surface of the layer of adjacent two, when mutually carrying out compatibility and showing a behavior like a uniform layer, there exists a possibility that the effect of this invention by having two layers may be impaired. It is not preferable. For this reason, as for the solvent used for applying a upside thermosensitive layer, it is desirable that it is a poor solvent with respect to the alkali-soluble polymer contained in a lower layer. The concentration of said component in the solvent in the case of applying each layer (total solid which contains an additive) preferably is 1 to 50 weight%. Moreover, the application quantity (solid content) of the thermosensitive layer on the support body obtained after an application and drying changes with uses. A thermosensitive layer is  $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ . It is preferable that a lower layer is  $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ . When a thermosensitive layer is under  $0.05 \text{ g/m}^2$ , an image formation reduces, and when  $1.0 \text{ g/m}^2$  is exceeded, a sensitivity may reduce. Moreover, a lower layer application quantity has the tendency for an image formation to reduce, also when it removes from said range



満であると被膜特性が低下し、3.0 g/m<sup>2</sup>を超えると感度が低下する傾向にある。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

and is too few in many cases. Moreover, a film characteristic reduces that it is preferable that it is 0.5-3.0 g /m<sup>2</sup> in said sum total of two layers, and an application quantity is under 0.5 g /m<sup>2</sup>, when 3.0 g /m<sup>2</sup> is exceeded, it exists in the tendency for a sensitivity to reduce. An apparent sensitivity becomes large as an application quantity decreases. However, the coat characteristic of a photosensitive film reduces.

**[0049]**

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。本発明における感熱層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、下層或いは感熱層全固形分中0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

**[0049]**

Various methods can be used as a method of applying. For example, bar-coating-device application, spin coating, spray application, curtain application, dip application, air knife application, blade application, roll coating, etc. can be mentioned. In the thermosensitive layer in this invention, the surface active agent for improving application property, for example, a fluorochemical surfactant which is described in Unexamined Japanese Patent No. 62-170950, can be added. A preferable additional amount is 0.01 to 1 weight% among a lower layer or a thermosensitive layer total solid, still more preferably, it is 0.05 to 0.5 weight%.

**[0050]**

〔支持体〕本発明に使用される平版印刷版原版の支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例え

**[0050]****[Support body]**

The plate shaped body stable in the degree of length equipped with required strength and required durability as a support body of the lithographic printing original plate used by this invention is mentioned, for example, paper, the paper which plastics (for example,

ば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用するこ

polyethylene, polypropylene, polystyrene, etc.) laminated, metal plates (for example, aluminum, zinc, copper, etc.), plastic films (for example, diacetyl cellulose, cellulose triacetate, cellulose propionate, butyric-acid cellulose, cellulose acetate butyrate, cellulose nitrate, polyethylene terephthalate, polyethylene, polystyrene, polypropylene, polycarbonate, polyvinyl acetal, etc.), the paper in which the above metals were laminated or vapor-deposited, or a plastic film is contained. As a support body of this invention, the polyester film or an aluminum plate is preferable, dimensional stability is among these good, a comparatively cheap aluminum plate is especially preferable. A suitable aluminum plate has a pure aluminum plate and aluminum as a main component, it is the alloy board which contains a trace amount different element, furthermore, aluminum is good also for the plastic film laminated or vapor-deposited. There exist silicon, iron, manganese, copper, magnesium, chromium, zinc, bismuth, nickel, titanium, etc. in the different element contained in aluminum alloy. Content of the different element in an alloy is at most 10 weight% or less. In this invention especially suitable aluminum is pure aluminum. However, manufacture on a refinement technique is difficult for completely pure aluminum, therefore what contains a different element slightly is good. Thus, the composition is not specified and the aluminum plate of a conventionally publicly known and used raw material can be suitably

とができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

**【0051】**

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一

used for the aluminum plate applied to this invention. The thickness of aluminum plate used by this invention is about 0.1 mm - 0.6 mm approximately, preferably 0.15 mm - 0.4 mm, most preferably, it is 0.2 mm - 0.3 mm.

**【0051】**

Before roughening an aluminum plate, degreasing processing by the surface active agent, the organic solvent, or alkaline aqueous solution in order to remove the rolling oil of a surface is performed depending on necessity. A roughening of the surface of an aluminum plate is performed by various methods. For example, it is carried out by the method of roughening mechanically, the method of carrying out the dissolution roughening of the surface electrochemically, and the method of carrying out the selective dissolution of the surface chemically. As the mechanical method, well-known methods, such as the ball grinding method, a brushing method, the blast grinding method, and buffing, can be used. Moreover, there exists the method of performing by alternating current or direct current in hydrochloric acid or a nitric acid electrolyte liquid as an electrochemical roughening method. Moreover, the method which combined both as disclosed by Unexamined Japanese Patent No. 54-63902 can also be utilized. Thus, an anodizing is given in order that the water retention of a surface and abrasion resistance may be raised depending on necessity, after the roughened aluminum plate alkali etching processing and

般的には硫酸、リン酸、リン酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

neutralization processing as required. As an electrolyte used for the anodizing of an aluminum plate, use of the various electrolyte which forms a porous oxide film is possible, and, generally a sulfuric acid, phosphoric acid, oxalic acid, chromic acid, or those mixed acids are used. The concentration of those electrolytes is suitably decided according to an electrolytic kind.

**[0052]**

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート(例えばケイ酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報

**[0052]**

Since the processing conditions of an anodic oxidation change variously with the electrolyte to be used, it cannot generally specify, but generally, if electrolytic 1 to 80 weight% solution of concentrations and a temperature are the ranges for 5 - 70 degrees C, current-density 5-60A/dm<sup>2</sup>, voltage 1-100V, and electrolysis time 10-seconds to 5 minutes, they are suitable. The printing resistance was inadequate when there was less quantity of an anodic oxide film than 1.0 g /m<sup>2</sup>. A damage becomes easy to be attached to the nonimage area of a lithographic printing plate. It becomes easy to produce the so-called "damage stain " with which ink adheres to the part of a damage at the time of printing. After an anodizing is given, a hydrophilization treatment is given to an aluminum surface if necessary. As a hydrophilization treatment used by this invention, there exists an alkali-metal silicate (for example, sodium silicate aqueous solution) method which is disclosed by US Patent 2,714,066, 3,181,461, 3,280,734, and 3,902,734. In this method, immersion

に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

processing of the support body is carried out in sodium silicate aqueous solution, or electrolysis processing is carried out. The method of processing with polyvinyl phosphonic acid which is disclosed by fluorination zirconic-acid potassium and US Patent 3,276,868, 4,153,461, and 4,689,272 which are otherwise disclosed by Japanese Patent Publication No. 36-22063 etc. is used.

**[0053]**

本発明に適用される平版印刷版原板は、支持体上に少なくともポジ型感熱層と下層の2層を積層して設けたものであるが、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒド

**[0053]**

The lithographic printing original plate applied to this invention laminates and provides an at least positive mold thermosensitive layer and two lower layer layers on a support body. Undercoat can be provided between a support body and a lower layer as required. An organic compound various as an undercoat component is used, for example, phosphonic acid which have amino groups, such as carboxymethyl cellulose, dextrin, gum arabic, and 2-amino-ethyl phosphonic acid. Organic phosphonic acid, such as the phenylphosphonic acid which may have a substituent, naphthyl phosphonic acid, alkyl phosphonic acid, glycerophosphonic acid, methylene-di phosphonic acid, and ethylene diphosphonic acid, organic phosphoric acid, such as phenyl phosphoric acid which may have a substituent, naphthyl phosphoric acid, alkyl phosphoric acid, and glycerophosphoric acid, organic phosphinic acid, such as the phenylphosphine acid which may have a substituent, naphthyl phosphinic acid, alkyl phosphinic acid, and glycerophosphinic acid, amino acids, such as glycine and (beta)-

ロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

alanine, and hydrochloride of the amine which has hydroxyl groups, such as hydrochloride of a triethanolamine, it is chosen out of these etc. However, it is sufficient to use in mixture of two or more types.

**[0054]**

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために

**[0054]**

This organic undercoat can be provided by the following methods. That is, an aluminum plate is immersed to the method of applied and drying and providing the solution which dissolved said organic compound in organic solvents or those mixed solvent, such as water or methanol, ethanol, and methyl ethyl ketone, on an aluminum plate, and the solution which dissolved said organic compound in organic solvents or those mixed solvent, such as water or methanol, ethanol, and methyl ethyl ketone, and said compound is adsorbed to it. It is the method of washing and drying with water etc. after that and providing organic undercoat. By the former method, the solution of 0.005 to 10weight% of the concentration of said organic compound can be applied with various methods. Moreover, with the latter method, the concentration of a solution is 0.01 to 20 weight%, preferably it is 0.05 to 5 weight%. Immersion temperature is 20 - 90 degrees C, preferably it is 25 - 50 degrees C. Immersion time is 0.1 seconds to 20 minutes, preferably it is 2 seconds to 1 minute. Acid, such as alkalis, such as ammonia, a triethylamine, and potassium hydroxide, and hydrochloric acid, phosphoric acid, can also adjust a solution used therein in the range of pH1-12.

黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5～100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

Moreover, a yellow dye can also be added for tone reproducibility improvement of image-recording material. 2-200 mg/m<sup>2</sup> is suitable for the coating quantity of organic undercoat. Preferably it is 5-100 mg/m<sup>2</sup>. When there is less said coating quantity than 2 mg/m<sup>2</sup>, sufficient printing-resistance ability will not be obtained. Moreover, it is the same even if larger than 200 mg/m<sup>2</sup>.

**[0055]**

上記のようにして作成されたポジ型平版印刷版原版は、本発明に係る製版方法に従って画像様に露光され、その後、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

**[0055]**

The positive mold lithographic printing original plate produced as mentioned above is exposed image-like according to the platemaking method based on this invention, then, a development is performed. As a light source of the actinic light used for image exposure, there exist a mercury vapor lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, a chemical lamp, a carbon arc light, etc., for example. As a radiation, there exist an electron beam, X-ray, an ion beam, a far infrared radiation, etc. Moreover, g line, i line, Deep-UV light, and a high-density energy beam (laser beam) are also used. As a laser beam, helium neon laser, argon laser, krypton laser, helium cadmium laser, KrF excimer laser, etc. are mentioned. In this invention, the light source which has the light-emission wavelength in an infrared region from a near infrared is preferable, and a solid state laser and a semiconductor laser are especially preferable.

**[0056]**

本発明の方法において平版印刷版

**[0056]**

As the developing solution and replenishment

原版の現像に用いる現像液および補充液としては、従来から知られている、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とし、実質上、二酸化ケイ素を含有しないアルカリ現像液を用いることを要する。本発明では、このような現像液を以下、「非シリケート現像液」と称する。なお、ここで「実質上」とは不可避の不純物及び副生成物としての微量の二酸化ケイ素の存在を許容することを意味する。本発明の画像形成方法において、前記平版印刷版原版の現像工程に、このような非シリケート現像液を適用することで、傷の発生抑制効果は発現され、画像部に欠陥のない、良好な平版印刷版を得ることができる。アルカリ水溶液としては、特にpH12.5～13.5のものが好ましい。

**[0057]**

本発明の製版方法に用いる「非シリケート現像液」は、前記したように緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするものである。緩衝作用を有する有機化合物としては、特開平8-220775号公報に緩衝作用を有する化合物として記載されている糖類(特に一般式(I)又は(II)で表されるもの)、オキシム類(特に一般式(III)で表されるもの)、フェノール類(特に一般式(IV)で表される

liquid which are used for image development of a lithographic printing original plate in the method of this invention, it has as a main component the organic compound and base which are conventionally known and which have buffer action, it requires using substantially the alkali developing solution which does not contain silicon dioxide. In this invention, such a developing solution is hereafter called a "non-silicate developing solution." In addition, it means accepting existence of trace amount silicon dioxide as unavoidable an impurity as "substantial", and a by-product here. In the image forming method of this invention, the occurrence inhibitory effect of a damage expresses by applying such a non-silicate developing solution to the image development process of said lithographic printing original plate, the favorable lithographic printing plate which does not have a defect in an image part can be obtained. In particular as an aqueous alkali solution, pH12.5-13.5 is preferable.

**[0057]**

The "non-silicate developing solution" used for the platemaking method of this invention has as a main component the organic compound and base which have buffer action as above-mentioned. The saccharides (in particular thing expressed with General formula (I) or (II)) currently described in Unexamined Japanese Patent No. 8-220775 as a compound which has buffer action as an organic compound which has buffer action, oximes (in particular thing expressed with



もの)及びフッ素化アルコール類(特に一般式(V)で表されるもの)等が挙げられる。一般式(I)～(V)で表される化合物のなかでも、好ましいものは、一般式(I)又は(II)で表される糖類、一般式(V)で表されるフェノール類であり、さらに好ましくは一般式(I)又は(II)で表される糖類のうち、サッカロース等の非還元糖又はスルホサリチル酸である。非還元糖には、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコール等が包含される。本発明ではこれらのいずれも好適に用いられる。

General formula (III)), a phenols (in particular thing expressed with General formula (IV)), and fluorinated alcohol (in particular thing expressed with General Formula (V)) are mentioned. The things of the compound expressed with general formula (I)-(V) preferable among them are the saccharides expressed with General formula (I) or (II), and a phenols expressed with General Formula (V). Still more preferably, it is nonreducing sugar or sulfosalicylic acid, such as a saccharose, among the saccharides expressed with General formula (I) or (II). The glycoside which the trehalose mold oligosaccharide which reduction groups bonded, and the reduction group and nonsugars of saccharides bonded with nonreducing sugar, the sugar alcohol hydrogenated and reduced to saccharides are included. These all are preferably used in this invention.

#### [0058]

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-アンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチール、オリゴ糖の水素添加で得られ

#### [0058]

As said trehalose mold oligosaccharide, saccharose and trehalose are mentioned, for example, as said glycoside, alkyl glycoside, phenol glycoside, mustard-oil glycoside, etc. are mentioned, for example. As said sugar alcohol, D,L- arabitol, ribitol, xylitol, D,L- sorbitol, D,L- annito, D,L- iditol, D,L- talitol, dulcitol, allodulcitol, etc. are mentioned, for example. Furthermore, the maltitol obtained by hydrogenation of a disaccharide, the reduced form (inverted sugar) obtained by hydrogenation of an oligosaccharide, etc. can be mentioned suitably.

る還元体(還元水あめ)等も好適に  
 挙げることができる。

#### 【0059】

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1～30重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましい。

#### 【0059】

Among the above, as nonreducing sugar, sugar alcohol and saccharose are preferable and, among them in particular, D-sorbitol, saccharose, and inverted sugar are more preferable at the point which has buffer action in moderate pH area. These nonreducing sugar may be individual or two or more types may be combined, as a ratio for which it accounts in a developing solution, 0.1 to 30 weight% is preferable and 1 to 20 weight% is more preferable.

#### 【0060】

前記緩衝作用を有する有機化合物には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルア

#### 【0060】

As a base, out of a conventionally well-known thing, an alkali chemicals can be suitably selected in the organic compound which has said buffer action, and can be combined with it. As said alkali chemicals, inorganic alkali chemicals, such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide, tribasic sodium phosphate, tribasic potassium phosphate, phosphoric acid tri ammonium, phosphoric acid disodium, dibasic potassium phosphate, phosphoric acid diammonium, sodium carbonate, potassium carbonate, an ammonium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogencarbonate, ammonium hydrogencarbonate, sodium borate, potassium borate, ammonium borate, potassium citrate, citric-acid tri potassium, sodium citrate, etc. are mentioned, for example. Furthermore, organic alkali

ミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい。

**[0061]**

なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

**[0062]**

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ

chemicals, such as monomethyl amine, dimethylamine, trimethylamine, monoethyl amine, diethylamine, triethylamine, monoisopropyl amine, diisopropyl amine, triisopropyl amine, *n*-butylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, mono isopropanol amine, diisopropanolamine, ethyleneimine, ethylenediamine, and pyridine, can also be mentioned suitably. These alkali chemicals may be used independently or may be used in combination of two or more types.

**[0061]**

Among them, sodium hydroxide and potassium hydroxide are preferable. The reason is because pH adjustment is attained in wide pH region by adjusting the additional amount with respect to nonreducing sugar. Moreover, since tribasic sodium phosphate, tribasic potassium phosphate, sodium carbonate, potassium carbonate, etc. have buffer action in itself, it is preferable.

**[0062]**

Furthermore, it is known that a large amount of lithographic printing plates can be processed, without exchanging the developing solution in a developing tank for a long time by adding the aqueous solution (replenishment liquid) whose alkali strength is higher than a developing solution to a developing solution, when developing using an auto processor. Also in this invention, this replenishment system is applied preferably. It is the objective which raises the parent ink

性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

**【0063】**

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

**【0064】**

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般

property of the promotion, suppression, image development dregs dispersion, and printing-plate image part of a developability to a developing solution and a replenishment liquid, and as required, a various surface active agent and the various organic solvent can be added. As a preferable surface active agent, an anionic, a cationic, a nonionic, and an amphoteric surfactant are mentioned. Furthermore, reducing agents, such as a sodium salt of inorganic acids, such as a hydroquinone, a resorcinol, sulfurous acid, and a sulfurous-acid hydro acid, and potassium salt, and also organic carboxylic acid, an antifoamer, and a water softener can also be added to a developing solution and a replenishment liquid as required.

**【0063】**

The printing plate by which the development was carried out using said developing solution and the replenishment liquid is post-processed with the rinse liquid containing wash water, a surface active agent, etc., and the desensitization liquid which contains gum arabic and a starch derivative. Various these processing can be combined and used as a post-process in the case of using the image-recording material of this invention as a printing plate.

**【0064】**

In recent years, in platemaking / printing industry, the auto processor for printing plates is widely used for rationalization of a platemaking work, and standardization.

に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

**[0065]**

本発明に係る平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部(例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など)がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平5

Generally this auto processor consists of an image development part and a post-process part, it consists of the apparatus and each processing bath which convey a printing plate, and a spray apparatus, the development of each process liquid pumped up with the pump is sprayed and carried out from a spray nozzle, conveying an exposed printing plate horizontally. Moreover, the method to make carry out immersion conveyance of the printing plate with a guide-among liquid roll etc. recently into the processing bath with which the process liquid was satisfied, and process is also learned.

It can process in such automatic processing, replenishing a replenishment liquid according to a throughput, hours worked, etc. to each process liquid. Moreover, the so-called disposable processing system processed by a substantially unused process liquid can also be applied.

**[0065]**

Image exposure is carried out in the lithographic printing original plate based on this invention, it develops, when there exist image parts (for example, the remains of film edge of an original picture film etc.) unnecessary for the lithographic printing plate obtained by water wash and/or rinsing and/or rubber pulling, elimination of the unnecessary image part is performed. Such elimination applies to an unnecessary image part an elimination liquid which is described in the Japanese Patent Publication No. 2-13293, after carrying out predetermined time leaving

9-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

then, the method of performing is preferable by water washing. However, the method of developing, after irradiating an unnecessary image part with the actinic light guided by an optical fiber which is described in Unexamined Japanese Patent No. 59-174842 can also be utilized.

**【0066】**

以上のようにして本発明の製版方法により得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

**[0066]**

Printing processes can be presented with it after the lithographic printing plate obtained by the platemaking method of this invention as mentioned above applies desensitization rubber depending on necessity. However, burning processing is performed to set it as the lithographic printing plate of much more highly printing-endurable force. When carrying out the burning of the lithographic printing plate, it is preferable to process with a counter-etching liquid which is described by each gazette of Japanese Patent Publication No. 61-2518, 55-28062, Unexamined Japanese Patent No. 62-31859, 61-159655 before the burning. The method of immersing and applying a printing plate into the vat which applied on the lithographic printing plate or filled the counter-etching liquid with sponge and the absorbent cotton which soaked this counter-etching liquid as its method, the application by an automatic coater, etc. are applied. Moreover, making a squeegee, after applying, and making the application quantity uniform with a squeegee roller gives a more preferable result.

**【0067】****[0067]**

整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m<sup>2</sup>(乾燥重量)が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ(たとえば富士写真フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサ:「BP-1300」)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

**【0068】**

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

**【0069】****【実施例】**

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

Generally 0.03-0.8 g /m<sup>2</sup> (dry weight) is suitable for the application quantity of a counter-etching liquid. The lithographic printing plate to which the counter-etching liquid was applied is heated by high temperature by a burning processor (for example, burning processor currently sold from Fuji Photo Film Co., Ltd. : "BP-1300") etc., after drying, if required. Although the heating temperature and time in this case are based also on the kind of component which has formed the image, the range for 1-20 minutes is preferable in 180 - 300 degrees C.

**【0068】**

The lithographic printing plate by which burning processing was carried out can omit the so-called desensitization processing of rubber influence etc., when the counter-etching liquid containing a water-soluble polymer compound etc. is used, although the processing currently performed conventionally, such as water wash and rubber influence, can be performed suitably as required. The lithographic printing plate obtained by such processing is applied to an offset printing machine etc., it is used for the printing of multiple sheets.

**【0069】****[EXAMPLES]**

Hereafter, this invention is demonstrated according to an Example. The range of this invention is not limited to these Examples.

## 〔感熱性平版印刷版原版の作製〕

## 〔基板の作製〕

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。

## [Preparation of a thermosensitive lithographic printing original plate]

## [Preparation of substrate]

After washing and degreasing the aluminum plate (material 1050) of thickness 0.3 mm by trichloroethylene, this surface is pebbled using a nylon brush and the bamist water suspension of 400 meshes, it often washed with water. It etches by immersing this board to 45-degree C 25-% sodium hydroxide aqueous solution for 9 seconds, and further immerses nitric acid for 20 seconds 20% after water wash, it water washed. The amount of etchings of the pebbling surface at this time was approximately 3 g /m<sup>2</sup>. Next, it water washes, after using a sulfuric acid as an electrolyte liquid for this board 7% and providing the direct current anodic-oxidation film of 3 g /m<sup>2</sup> by current-density 15A/dm<sup>2</sup>, it dries, furthermore, it processes for 10 seconds at 30 degrees C by the 2.5 weight% aqueous solution of specific silicates, the following undercoat liquid is applied, the coating film was dried for 15 seconds at 80 degrees C, and the substrate was obtained. The coating quantity of the coating film after drying was 15 mg/m<sup>2</sup>.

## 〔下塗り液〕

- ・下記化合物
- ・メタノール
- ・水

0.3g  
100g  
1g

## [Undercoat liquid]

- The following compound
- Methanol
- Water

0.3g  
100g  
1g

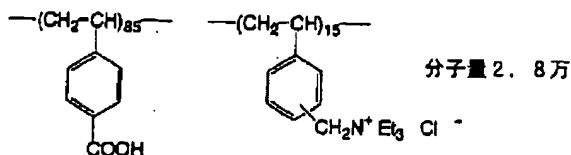
【0070】

【0070】



## 【化1】

## [FORMULA 1]



Molecular Weight 28,000

## 【0071】

〔感熱層の形成〕得られた基板に以下の下層用塗布液を塗布量が0.85g/m<sup>2</sup>になるよう塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140度で50秒間乾燥し、その後、感熱層用塗布液を塗布量が0.15g/m<sup>2</sup>になるよう塗布したのち、120度で1分間乾燥し、平版印刷版原版1を得た。

## 【0071】

[Formation of a thermosensitive layer]

After applying the following coating liquids for lower layers to the obtained substrate so that an application quantity may become 0.85 g /m<sup>2</sup>, Wind Control is set as 7 in the product made by TABAI, and PERFECT OVEN PH200, and it dries for 50 seconds by 140 degree, then, after applying the coating liquid for thermosensitive layers so that an application quantity may become 0.15 g /m<sup>2</sup>, it dries for 1 minute by 120 degree, the lithographic printing original plate 1 was obtained.

## 【0072】

〔下層用塗布液〕

・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル

## 【0072】

[The coating liquid for lower layers]

- N-(4-amino sulfonyl phenyl) methacryl amide/acrylonitrile/methyl-methacrylate

(36/34/30:重量平均分子量50000)

・クレゾールノボラック(m/p=6/4重量平均分子量4500、残存モノマー0.8wt%)

・シアニン染料A(下記構造)

(36/34/30: Weight average molecular weight 50000)

- Cresol novolak (m/p=6/4 weight average molecular weight 4500, Residual monomer 0.8 wt%)

- Cyanine dye A (the following structure)

	0. 109g		0.109g
・4, 4' -ビズヒドロキシフェニルスルホン	0. 063g	- 4, 4'- bis hydroxy phenyl sulfone	0.063g
・無水テトラヒドロフタル酸	0. 190g	- Anhydrous tetrahydro phthalic acid	0.190g
・p-トルエンスルホン酸	0. 008g	- P-toluene sulfonic acid	0.008g
・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの	0. 05g	- What changed the counter-ion of an ethyl violet into 6-hydroxy naphthalene sulfone	0.05g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF 176、大日本インキ工業(株) 社製)	0. 035g	- Fluorochemical surfactant (Megaface F176, Dainippon Ink & Chemical industrial K.K. made)	0.035g
・メチルエチルケトン	26. 6g	- Methyl ethyl ketone	26.6g
・1-メトキシ-2-プロパノール	13. 6g	- 1-methoxy- 2-propanol	13.6g
・γ-ブチロラクトン b	13. 8g	- (gamma)- butyrolactone	13.8g

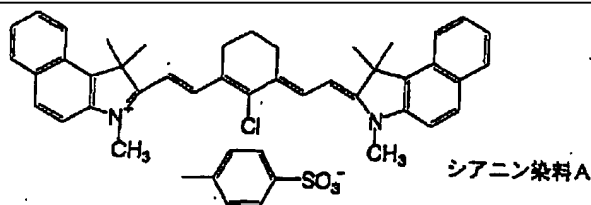
【0073】

【0073】

【化2】

【FORMULA 2】

Cyanine Dye A



【0074】

【0074】

〔感熱層用塗布液〕

[The coating liquid for thermosensitive layers]

・m, p-クレゾールノボラック(m/p 比 = 6/4、重量平均分子量450

- m, p- cresol novolak (m/p ratio = 6/4, weight average molecular weight 4500, 0.8 weight%

0、未反応クレゾール0.8重量%含有)	0.237g	containing of unreacted cresol)	0.237 g
・シアニン染料A(上記構造)	0.047g	- Cyanine dye A (said structure)	0.047g
・ステアリン酸ドデシル	0.060g	- Stearic-acid dodecyl	0.060g
・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート	0.030g	- 3-methoxy- 4-diazo diphenylamine hexafluoro phosphate	0.030g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、大日本インキ化学工業(株)製)	0.110g	- Fluorochemical surfactant (Megaface F176, Dainippon Ink & Chemicals K.K.-made)	0.110g
・フッ素系界面活性剤[メガファックMCF-312(30%)、大日本インキ工業(株)社製]	0.120g	- Fluorochemical surfactant [Megaface MCF-312 (30 %) and Dainippon Ink & Chemical industrial K.K. made]	0.120g
・メチルエチルケトン	15.1 g	- Methyl ethyl ketone	15.1 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	7.7 g	- 1-methoxy- 2-propanol	7.7 g

## 【0075】

(実施例1)得られた平版印刷版原版1に対して、現像に際し、下記組成の非シリケート現像液(現像液1)を用いて、以下に示すような耐キズ性試験及び現像ラチチュードの評価を行った。

[現像液1(非シリケート現像液)]  
非還元糖と塩基とを組み合わせたD-ソルビット/酸化カリウム( $K_2O$ )よりなるカリウム塩45%水溶液1リット

## 【0075】

(Example 1)

Scratch-resistant test as shown below, and evaluation of the image development latitude were performed with respect to the obtained lithographic printing original plate 1 using the non-silicate developing solution (developing solution 1) of the following composition at the time of image development.

[Developing solution 1 (non-silicate developing solution)]  
Amphoteric-surfactant Pionin C-158G (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd K.K.-made)20g

ルに、両性界面活性剤パイオンC-158G(竹本油脂(株)製)20gと消泡剤オルフィンAK-02(日信化学(株)製)2.0gを添加して濃縮液を作製した。この濃縮液を水で9倍に希釈したものを現像液1とした。この現像液1の電導度は45mS/cmである。

**【0076】**

(比較例1)得られた平版印刷版原版1に対して、現像に際し、下記組成のシリケート現像液(現像液2)を用いた他は実施例1と同様にして、耐キズ性試験及び現像ラチチュードの評価を行った。

**[現像液2(シリケート現像液)]**

酸化ケイ素(SO<sub>2</sub>)及び酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)の混合比(SO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O)が1.1のケイ酸カリウム36%水溶液1リットルを濃縮液として作製した。この濃縮液を水で9倍に希釈したものを現像液2とした。この現像液2の電導度は45mS/cmである。

**【0077】**

[平版印刷版原版の評価]

and antifoamer Olfin AK-02 (Nisshin-Chemical K.K.-made) 2.0g were added to 1 liter of 45 % aqueous solution of potassium salt which consists of a D-sorbitol / a potassium oxide (K<sub>2</sub>O) which combined nonreducing sugar and a base, and the concentration liquid was produced. What diluted this concentration liquid 9 times with water was made into the developing solution 1. The electric conductivity of this developing solution 1 is 45 mS/cm.

**【0076】**

(Comparative Example 1)

As for the following composition, the silicate developing solution (developing solution 2) used with respect to the obtained lithographic printing original plate 1 at the time of image development, and also it is made to be the same as that of Example 1, scratch-resistant test and evaluation of the image development latitude were performed.

**[Developing solution 2 (silicate developing solution)]**

The mix ratio (SO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O) of a silicon oxide (SO<sub>2</sub>) and a potassium oxide (K<sub>2</sub>O) produced 1 liter of 36 % aqueous solution of potassium silicate of 1.1 as a concentration liquid. What diluted this concentration liquid 9 times with water was made into the developing solution 2. The electric conductivity of this developing solution 2 is 45 mS/cm.

**【0077】**

[Evaluation of a lithographic printing original plate]

## 〔耐キズ性テスト〕

得られた平版印刷版原版1をロータリー・アブレーション・テスター (TOY OSEIKI社製) を用い、250gの加重下、アブレーザフェルトCS5で20回摩擦した。その後、実施例1に示した組成の非シリケート現像液及び比較例1に示したシリケート現像液を仕込んだ富士写真フイルム (株) 製PSプロセッサ900Hを用い、液温30度、現像時間12秒にて現像した。このときの現像液のいずれも電導度は45mS/cmであった。耐キズ性の評価を行ったところ、実施例1の方法により処理された平版印刷版では、摩擦した部分の感光膜の光学濃度が全く変化しなかったが、比較例1の方法により処理された平版印刷版では、摩擦した部分の感光膜の光学濃度低下が目視で観測され、本発明の方法によるものは、良好な耐キズ性を示した。

## 【0078】

## 〔現像ラチチュードの評価〕

得られた平版印刷版原版1をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。まず、上記の条件で露光した平版印刷版原版1を、実施例1に示し

## [Scratch-resistant test]

The obtained lithographic printing original plate 1 was rubbed 20 times with the abrader felt CS5 under the 250g load using the rotary ablation tester (made by TOYOSEIKI). Then, Fuji Photo Film K.K.-made PS processor 900H which prepared the silicate developing solution shown in the non-silicate developing solution and Comparative Example 1 of a composition which were shown in Example 1 are used, a temperature is 30 degree, it developed in developing time 12 seconds. The electric conductivity of all of the developing solution at this time was 45 mS/cm. When scratch-resistant evaluation was performed, in the lithographic printing plate processed by the method of Example 1, the optical density of the photosensitive film of the rubbed part did not change at all. However, at the lithographic printing plate processed by the method of Comparative Example 1, an optical-density reduction of the photosensitive film of the rubbed part is observed visually, what depends on the method of this invention showed favorable scratch resistance.

## [0078]

## [Evaluation of the image development latitude]

In the obtained lithographic printing original plate 1, beam-intensity 9w was performed in Trendsetter by Creo, and the test pattern was painted in the shape of an image with the drum rotational speed of 150 rpm. First, using Fuji Photo Film K.K.-made PS processor

た組成の非シリケート現像液1及び比較例1に示したシリケート現像液2のそれぞれの希釈率を変えたものを仕込んだ富士写真フイルム(株)製PSプロセッサ900Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時、現像不良の感熱層残膜に起因する汚れや着色がないかを確認し、良好に現像が行なえた現像液の電導度を測定したところ、いずれの現像液においても、現像下限の現像液電導度は39mS/cmであった。次に、限界現像液活性度を測定し、高い活性の現像液に画像部が溶出されなかったものを現像ラチチュードに優れると評価した。その結果、実施例1の方法における限界現像液活性度は、55mS/cmであり、比較例1の方法における限界現像液活性度は51mS/cmであった。このことから、本発明の平版印刷版の製版方法では、耐キズ性に優れ、良好な現像ラチチュードを示す平版印刷版が容易に得られることがわかる。一方、同じ平版印刷版原版に対し、シリケート現像液を用いて現像を行なった比較例1は傷が付きやすく、現像ラチチュードが狭く、実用に適さないことがわかった。

900H which prepared what changed each dilution ratio of the silicate developing solution 2 which showed the lithographic printing original plate 1 exposed on said conditions in the non-silicate developing solution 1 and Comparative Example 1 of a composition which were shown in Example 1, the temperature was kept at 30 degree and it developed in 12s of developing time. At this time, it is confirmed whether there is neither stain resulting from the thermosensitive layer remaining film of the image development defect nor the coloring, when the electric conductivity of the developing solution which was able to develop favorable was measured, also in which developing solution, the developing-solution electric conductivity of the image development minimum was 39 mS/cm. Next, a limit developing-solution reactivity is measured, it was evaluated that what an image part did not elute in a high active developing solution was excellent in the image development latitude. As a result, the limit developing-solution reactivity in the method of Example 1 is 55 mS/cm. The limit developing-solution reactivity in the method of Comparative Example 1 was 51 mS/cm. From this, it is excellent in scratch resistance by the platemaking method of the lithographic printing plate of this invention, it turns out that the lithographic printing plate which shows the favorable image development latitude is obtained easily. On the other hand, as for Comparative Example 1 which developed using the silicate developing solution, a damage tends to be attached with respect to

the same lithographic printing original plate, the image development latitude was narrow and it turned out that it is not practically suitable.

**【0079】**

**【発明の効果】**

本発明によれば、感熱層を備えたダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を効率よく製版し、画像形成時の現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因す欠陥の発生が抑制され、良好な画像が形成された平版印刷版を得ることができる。

**[0079]**

**[ADVANTAGE OF THE INVENTION]**

According to this invention, the positive mold lithographic printing original plate for infrared lasers equipped with the thermosensitive layer for direct platemaking is engraved efficiently, it is excellent in the image development latitude at the time of image formation, occurrence of the defect resulting from the damage of an image part is suppressed, the lithographic printing plate at which the favorable image was formed can be obtained.

## THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

["THOMSONDERWENT.COM"](http://THOMSONDERWENT.COM) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)